

PCT/EP200 4 / 03

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



EP 04/112

REC'D 22 NOV 2004
WIPO
PCT

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen:

103 49 111.2

Anmeldetag:

17. Oktober 2003

Anmelder/Inhaber:

BASF Aktiengesellschaft,
67063 Ludwigshafen/DE

Bezeichnung:

Verwendung von basischen Aminosäuren in
kupferhaltigen fungiziden Formulierungen

IPC:

A 01 N, A 01 P

**Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.**

München, den 22. Juli 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Letang

Verwendung von basischen Aminosäuren in kupferhaltigen fungiziden Formulierungen

Die vorliegende Erfindung beschreibt die Verwendung von basischen Aminosäuren in kupferhaltigen fungiziden Formulierungen, die Herstellung von kupferhaltigen Formulierungen mit basischen Aminosäuren, kupferhaltige Formulierungen mit basischen Aminosäuren und mindestens einen weiteren agrochemischen Wirkstoff sowie Verfahren

5 zur Bekämpfung phytopathogener Pilze basierend auf den vorstehend genannten Formulierungen.

10 Kupfersalze werden bereits seit langem in der Landwirtschaft zur Bekämpfung phytopathogener Pilze an Kulturpflanzen eingesetzt. Um die Wirksamkeit der Kupferbehandlung von Kulturen über einen längeren Zeitraum zu garantieren, werden hierfür meist in Wasser schwer oder unlösliche anorganische Kupfersalze verwendet wie Kupferoxychlorid.

Zur Wirkungsverbesserung und Verringerung der Aufwandmenge werden dem Kupfersalz häufig weitere Zusatzstoffe wie Komplexbildner zugesetzt.

Die EP 039788 A beschreibt Kupferaminsalze organischer Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren, wobei als Polycarbonsäuren wasserlösliche, saure Copolymere basierend auf Acrylsäure oder Methacrylsäure und Acrylsäure- oder Methacrylsäureester verwendet werden können. In der EP 237 946 A werden Kupferaminsalze organischer wasserlöslicher, saurer Copolymere basierend auf Acrylsäure oder Methacrylsäure und Acrylsäure- oder Methacrylsäureester offenbart.

25 Des weiteren ist die Verwendung von Kupfersalzen auf der Basis niedermolekularer organischer Carbonsäuren in ölichen Formulierungen (vgl. Technisches Bulletin der Firma Complex Quimica S.A. über Complex-200) bekannt.

30 In der WO 02/083599 werden fungizid wirkende Dünger, welche eine Kombination aus Alkali- und Erdalkalimetallhydroxiden, hydrolysierten Proteinen und Kupfersalzen wie z.B. Kupferhydroxid enthalten, offenbart.

35 Das aus den Proteinen freigesetzte Aminosäuregemisch enthält saure, basische und pH-neutrale Aminosäuren in unterschiedlicher Zusammensetzung.

40 Es wurde nun überraschend gefunden, dass die Verwendung von basischen Aminosäuren, vorzugsweise Lysin in kupferhaltigen fungiziden Formulierungen die fungizide Wirkung verbessert bzw. eine gleichbleibende fungizide Wirkung bei verringrigerter Kupfer- bzw. Kupfersalzmenge bewirkt.

Daher werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die Verwendung von basischen Aminosäuren, vorzugsweise Lysin in kupferhaltigen fungiziden agrochemischen Zusammensetzungen beansprucht.

5

Im Zuge dieser Verwendung kann man beispielsweise mindestens ein Kupfersalz mit basischen Aminosäuren versetzen, um so eine fungizide kupferhaltige Formulierung zu erhalten.

10 Unter dem Begriff "Kupfersalz" sind die Kupfersalze anorganischer und organischer Säuren zu verstehen, z.B. Kupferoxichlorid, Kupferoctanoat, Kupferammoniumcarbonat, Kupferarsenat, Kupferoxysulfat, Kupferformiat, Kupferpropionat, Kupferoxyacetat, Kupfercitrat, Kupferchlorid, Kupferdiammonium chlorid, Kupfernitrat, Kupfercarbonat, Kupfercarbonat, basisch, Kupferpyrophosphat, Kupferphosphat, EDTA-Dinatriumkupfersalz, EDTA-Diammoniumkupfersalz, Kupferoxalat, Kupfertartrat, Kupfergluconat, Kupferglycinat, Kupferglutamat, Kupferaspartat, Kupferglutonat, Kupferradipat, Kupferpalmitat, Kupferstearat, Kupfercaprylat, Kupferdecanoat, Kupferundecylenat, Kupferneodecanoat, Kupferlinoleat, Kupferoleat, Kupferborat, Kupfermethansulfonat, Kupfersulfamat, Kupferactetat, Kupferhydroxid, Kupferoxid, Kupferoxychlorid-sulfat, Kupfersulfat, Kupfersulfat basisch, Oxine-Kupfer, Kupfer-bis-(3-(phenylsalicylat), Kupfer-dihydrazinium-disulfat, Dikupferchlorid-trihydroxid und Trikupfer-dichlorid-dimethyldithiocarbamat. Des weiteren kommen als Kupferverbindungen Mischsalze mit Ammonium, Alkali- und Erdalkalimetallen in Frage. Beispiele hierfür sind Ammonium-kupfer(II)sulfat, Kupfer(II)magnesiumsulfat, Kupfernathenat, Kupfer-8-chinolate und 20 Kupfer(II)kaliumsulfat, vorzugsweise Kupferoxichlorid, Kupferoctanoat, Kupferammoniumcarbonat, Kupferarsenat, Kupfer(II)-acetatarsenit, Kupferoxysulfat, Kupferformiat, Kupferpropionat, Kupferoxyacetat, Kupfercitrat, Kupfercarbonat, Kupferchlorid, Kupferdiammonium chlorid, Kupfernitrat, Kupfercarbonat, Kupfercarbonat, basisch, Kupferpyrophosphat, Kupferphosphat, EDTA-Dinatriumkupfersalz, EDTA-Diammoniumkupfersalz und Kupferactetat, Kupferhydroxid, Kupferoxid, Kupferoxychlorid-sulfat, Kupfersulfat, Kupfersulfat basisch, Oxine-Kupfer, Kupfer-bis-(3-(phenylsalicylat), Kupfer-dihydrazinium-disulfat, Dikupferchlorid-trihydroxid, Kupfernathenat, Kupfer-8-chinolate und Trikupfer-dichlorid-dimethyldithiocarbamat, besonders bevorzugt Kupferactetat, Kupfercarbonat, Kupferoxichlorid, Kupferhydroxid, Kupferoxid, Kupferoxychlorid-sulfat, Kupfersulfat, Kupfersulfat basisch, Oxine-Kupfer, Kupfer-bis-(3-(phenylsalicylat), Kupfer-dihydrazinium-disulfat, Dikupferchlorid-trihydroxid, Kupferoctanoat, Kupferammoniumcarbonat, Kupferarsenat, Kupferoxysulfat, Kupfernathenat, Kupfer-8-chinolate und Trikupfer-dichlorid-dimethyldithiocarbamat.

Unter dem Begriff "basische Aminosäuren" (gleichbedeutend mit "basische Aminosäure" sind Arginin, Histidin und Lysin zu verstehen, oder Gemische aus mindestens zwei der vorstehend genannten Aminosäuren. Vorzugsweise ist unter dem Begriff "basische Aminosäure" Lysin zu verstehen.

5

Das Gewichtsverhältnis vom Kupfer zur basischen Aminosäure beträgt 1:20 bis 20:1 Gewichtsteile, bevorzugt 1:10 bis 7:1, vorzugsweise 10:1, besonders bevorzugt 1:5 bis 3:1 Gewichtsteile, besonders bevorzugt 1:3 bis 1:1 Gewichtsteile.

10 Neben Kupfer und basischen Aminosäuren können auch folgende Komponenten verwendet werden:

- b) ein Lösungsmittel; oder
- c) eine basische Stickstoffverbindung; oder
- d) mindestens ein weiterer fungizider Wirkstoff; oder
- e) für die Formulierung geeignete Hilfsmittel; oder

20 f) eine Kombination aus mindestens zwei der unter b) bis e) genannten Komponenten

25 Sämtliche Ausführungsformen der oben genannten Zusammensetzungen werden im folgenden "erfindungsgemäße Formulierungen" genannt.

In diesem Rahmen werden auch fungizide agrochemische Zusammensetzung enthaltend

30 a) basische Aminosäuren, mindestens ein Kupfersalz und mindestens einen weiteren fungiziden Wirkstoff; und

b) ein Lösungsmittel; oder

35 c) eine basische Stickstoffverbindung; oder

d) für die Formulierung geeignete Hilfsmittel; oder

f) eine Kombination aus mindestens zwei der unter b) bis d) genannten Komponenten

40

beansprucht.

Auch diese Ausführungsformen fallen unter den Begriff der "erfindungsgemäßen Formulierungen".

Der gewählte Begriff basische Aminosäuren/basiche Aminosäure bezeichnet die Aminosäure in freier, betainischer Form, die wasserfrei oder als Hydrat, wie z.B. Lysin Monohydrat, vorliegen kann oder als Salz, wie z.B. Arginin-, Histidin- oder Lysin Monohydrochlorid bzw. Arginin-, Histidin- oder Lysin Dihydrochlorid, vorliegen kann. Die entsprechenden Aminosäuren werden enantiomerenrein oder racemisch eingesetzt.

Für feste, d.h. z.B. pulverförmige oder granulierte, Formulierungen werden vorzugsweise in Wasser weitgehend unlösliche Kupfersalze wie Kupferoxychlorid oder Kupferhydroxid verwendet. Für flüssige oder disperse Formulierungen werden vorzugsweise lösliche Kupfersalze wie z.B. Kupfersulfat verwendet.

Beispiele für Formulierungstypen sind hier emulgierbare Konzentrate (EC, EW), Suspensionen (SC), lösliche Konzentrate (SL), dispergierbaren Konzentrate (DC), Pasten, Pastillen, benetzbare Pulver, Stäube (DP) oder Granulate (GR, FG, GG, MG), die entweder in Wasser löslich (soluble) oder dispergierbar (wettable) sein können, zu nennen. Die Herstellung dieser Formulierung sowie die dafür benötigte Technologie ist dem Fachmann bekannt (s. z.B. US 3,060,084, EP-A 707445 (für flüssige Konzentrate), Browning, "Agglomeration", Chemical Engineering, Dec. 4, 1967, 147-48, Perry's Chemical Engineer's Handbook, 4th Ed., McGraw-Hill, New York, 1963, S. 8-57 und ff. WO 91/13546, US 4,172,714, US 4,144,050, US 3,920,442, US 5,180,587, US 5,232,701, US 5,208,030, GB 2,095,558, US 3,299,566, Klingman, Weed Control as a Science, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1961, Hance et al., Weed Control Handbook, 8th Ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1989 und Mollet, H., Grubemann, A., Formulation technology, Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim (Federal Republic of Germany), 2001).

Unter der Komponente (b) sind Lösungsmittel wie beispielsweise Wasser, aromatische Lösungsmittel (z.B. Solvesso Produkte, Xylol), Paraffine (z.B. Erdölfraktionen), Alkohole (z.B. Methanol, Butanol, Pentanol, Benzylalkohol), Ketone (z.B. Cyclohexanon, gamma-Butyrolacton), Pyrrolidone (NMP, NOP), Acetate (Glykoldiacetat), Glykole, Dimethylfettsäureamide, Fettsäuren und Fettsäureester zu verstehen. Grundsätzlich können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden. Vorzugsweise verwendete

Lösungsmittel sind Wasser, N-Methylpyrrolidon (NMP), Cyclohexanon und gamma-Butyrolacton.

Unter dem Begriff "basische Stickstoffverbindung" c) sind beispielsweise Ammoniak

5 (Bildung von Kupferaminkomplexen), primäre und sekundäre Amine wie z.B. Ethylen-
diamin und Propylendiamin, vorzugsweise Ammoniak zu verstehen.

Unter dem Begriff "für die Formulierung geeignete Hilfsmittel" e) sind folgende Sub-
stanzklassen zu verstehen:

10 Oberflächenaktive Stoffe wie Netzmittel, Haftmittel oder Dispergiermittel, Antischäu-
mungsmittel, Verdicker, Trägerstoffe, Frostschutzmittel sowie Bakterizide.

Die Bedeutung und entsprechende Verwendung der oben genannten Mittel richtet sich
zum einen nach dem angestrebten Formulierungstyp sowie nach der Natur des Wirk-
stoffes.

Beispiele für Verdicker (d.h. Verbindungen, die der Formulierung ein pseudo-
plastisches Fließverhalten verleihen, d.h. hohe Viskosität im Ruhezustand und niedrige
20 Viskosität im bewegten Zustand) sind beispielsweise Polysaccharide bzw. organische
Schichtmineralien wie Xanthan Gum (Kelzan® der Fa. Kelco), Rhodopol® 23 (Rhone
Poulenc) oder Veegum® (Firma R.T. Vanderbilt) oder Attaclay® (Firma Engelhardt).

Beispiele für geeignete Antischaummittel kommen beispielsweise Silikonemulsionen
25 (wie z.Bsp. Silikon® SRE, Firma Wacker oder Rhodorsil® der Firma Rhodia), langket-
tige Alkohole, Fettsäuren, fluororganische Verbindungen und deren Gemische in Be-
tracht.

Bakterizide können zur Stabilisierung der wässrigen Fungizid-Formulierung zugesetzt
30 werden. Beispiele für geeignete Bakterizide sind beispielsweise Proxel® der
Fa. ICI oder Acticide® RS der Fa. Thor Chemie und Kathon® MK der Firma Rohm &
Haas.

Beispiele für geeignete Frostschutzmittel sind z.Bsp. Ethylenglycol, Propylenglycol o-
35 der Glycerin.

Beispiele für Trägerstoffe sind natürliche Gesteinsmehle (z.B. Kaoline, Tonerden, Tal-
kum, Kreide) und synthetische Gesteinsmehle (z.B. hochdisperse Kieselsäure, Silika-
40 te), Beispiele für Emulgiermittel nichtionogene und anionische Emulgatoren (z.B. Poly-
oxyethylen-Fettalkohol-Ether, Alkylsulfonate und Arylsulfonate) und Dispergiermittel

neben den oben genannten Lösungs- und Dispergiermitteln Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Beispiele für oberflächenaktive Stoffe sind Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von

5 Ligninsulfinsäure, Naphthalinsulfinsäure, Phenolsulfinsäure, Dibutylnaphthalinsulfinsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Fettsulfate, Fettsäuren und sulfatierte Fettsäuren zum Einsatz, ferner Kondensationsprodukte von sulfonierte Naphthalin und Naphthalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfinsäure mit Phenol und Formaldehyd,

10 Polyoxyethylenoctylphenolether, ethoxyliertes Isooctylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykolether, Tributylphenolpolyglykolether, Tristerylphenolpolyglykolether, Alkyl-arylpolyletheralkohole, Alkohol- und Fettsäureethyletheroxid-Kondensate, ethoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyethylenalkylether, ethoxyliertes Polyoxypropylen, Lauralkoholpolyglykoletheracetal, Sorbitester, Ligninsulfitablaugen und Methylcellulose.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt, wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Toluol, Xylool, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Isophorone, stark polare Lösungsmittel, z.B. Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder Wasser in Betracht.

25 Pulver-, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

30 Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an feste Trägerstoffe hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind z.B. Mineralerden, wie Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kalk, Kreide, Bolus, Löß, Ton, Dolomit, Diatomeenerde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehl, Baumrinden-, Holz- und Nußschalenmehl, Cellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

35 Alle Ausführungsformen der oben genannten fungizid wirksamen agrochemischen Zusammensetzungen werden im folgenden "erfindungsgemäße Zusammensetzungen" genannt.

Die Formulierung "mindestens ein weitere fungizider Wirkstoff" g) meint, dass entweder ein oder mehrere weitere fungizide Wirkstoffe der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen als weitere Komponenten zugefügt werden können.

5 Die folgende Liste von Fungiziden zeigt mögliche fungizide Wirkstoffe g) auf, soll aber nicht auf diese beschränkt sein

- Acylalanine wie Benalaxyl, Metalaxyl, Ofurace, Oxadixyl,
- Aminderivate wie Aldimorph, Dodine, Dodemorph, Fenpropimorph, Fenpropidin, Guazatine, Iminoctadine, Spiroxamin, Tridemorph
- 10 • Anilinopyrimidine wie Pyrimethanil, Mepanipyrim oder Cyrodinyl,
- Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin, Oxytetracyclin oder Streptomycin
- 15 • Azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenoconazole, Dinitroconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Hexaconazol, Imazalil, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol,
- Dicarboximide wie Iprodion, Myclozolin, Procymidon, Vinclozolin,
- 20 • Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb,
- Heterocyclische Verbindungen wie Anilazin, Benomyl, Boscalid, Carbendazim, Carboxin, Oxycarboxin, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Fenarimol, Fuberidazol, Flutolanil, Furametpyr, Isoprothiolan, Mepronil, Nuarimol, Probenazol, Proquinazid, Pyrifenoxy, Pyroquilon, Quinoxyfen, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadnil, Tricyclazol, Triforine,
- 25 • Nitrophenylderivate, wie Binapacryl, Dinocap, Dinobuton, Nitrophthal-isopropyl
- Phenylpyrrole wie Fenpiclonil oder Fludioxonil,
- 30 • Schwefel
- Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalicarb, Carpropamid, Chlorothalonil, Cyflufenamid, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezin, Dicloctem, Diethofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Ferimzone, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Metrafenon, Pencycuron, Propamocarb, Phthalid, Toloclofos-methyl, Quintozene, Zoxamid, Benzalkonium Chlorid oder Hydroxychinoline Sulfate

- Strobilurine wie Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin oder Trifloxystrobin,
- Sulfensäurederivate wie Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolyfluanid
- Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.

5

Weiter Beispiele für Fungizide finden sich im Pesticide Manual, 12th Edition, London ©2000.

10 Vorzugsweise wird als Wirkstoff mindestens einer der oben genannten Gruppe möglicher fungizider Wirkstoffe eingesetzt. Besonders bevorzugt wird der Wirkstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus folgenden Wirkstoffen:

- Acylalanine wie Benalaxyd, Metalaxyd, Ofurace oder Oxadixyl,
- Antibiotika wie Cycloheximid, Griseofulvin, Kasugamycin, Natamycin, Polyoxin, Oxytetracyclin oder Streptomycin,
- Aminderivate wie Guazatine oder Iminoctadine
- azole wie Bitertanol, Bromoconazol, Cyproconazol, Difenoconazole, Dinitroconazol, Epoxiconazol, Fenbuconazol, Fluquiconazol, Flusilazol, Hexaconazol, Imazalil, Metconazol, Myclobutanil, Penconazol, Propiconazol, Prochloraz, Prothioconazol, Tebuconazol, Triadimefon, Triadimenol, Triflumizol, Triticonazol,
- Dithiocarbamate wie Ferbam, Nabam, Maneb, Mancozeb, Metam, Metiram, Propineb, Polycarbamat, Thiram, Ziram, Zineb,
- Heterocyclische Verbindungen wie Anilazin, Boscalid, Carbendazim, Cyazofamid, Dazomet, Dithianon, Famoxadon, Fenamidon, Flutolanil, Furametpyr, Mepronil, Nuarimol, Pyrifenox, Silthiofam, Thiabendazol, Thifluzamid, Thiophanat-methyl, Tiadinil,
- Schwefel
- Sonstige Fungizide wie Acibenzolar-S-methyl, Benthiavalicarb, Chlorothalonil, Cymoxanil, Dazomet, Diclofenzin, Diclofencarb, Edifenphos, Ethaboxam, Fenhexamid, Fentin-Acetat, Fenoxanil, Fluazinam, Fosetyl, Fosetyl-Aluminium, Iprovalicarb, Hexachlorbenzol, Pencycuron, Propamocarb, Quintozene, Zoxamid, Benzalkonium Chlorid oder Hydroxychinoline Sulfate
- Strobilurine wie Azoxystrobin, Dimoxystrobin, Fluoxastrobin, Kresoxim-methyl, Metominostrobin, Orysastrobin, Picoxystrobin, Pyraclostrobin oder Trifloxystrobin, und
- Sulfensäurederivate wie Captafol, Captan, Dichlofluanid, Folpet, Tolyfluanid

Zimtsäureamide und Analoge wie Dimethomorph, Flumetover oder Flumorph.

Beispiele für synergistische Mischungen enthaltend Kupfer sowie mindestens einen weiteren fungiziden Wirkstoff sind z.B. in der WO 97/15189 und der WO 00/30450 of-

5 fenbart.

Beispiele für bevorzugte Mischungen aus Kupfer und mindestens einen weiteren fungi-
ziden Wirkstoff, sind Mischungen enthaltend

10 Kupfersalz(e) und Cymoxanil,
Kupfersalz(e) und Dichlorflunaid,
Kupfersalz(e), Cymoxanil und Dichlorflunaid,
Kupfersalz(e) und Mancozeb,
Kupfersalz(e), Cymoxanil und Mancozeb,
Kupfersalz(e), Cymoxanil und Metiram,
Kupfersalz(e) und Dimethomorph,
Kupfersalz(e) und Hydroxyquinoline Sulfate,
Kupfersalz(e) und Kasugamycin,
Kupfersalz(e), Macozeb und Schwefel,
20 Kupfersalz(e) und Maneb;
Kupfersalz(e) und Propineb,
Kupfersalz(e), Triadimefon und Propineb,
Kupfersalz(e) und Zineb,
Kupfersalz(e) und Folpet,
25 Kupfersalz(e) und Carbendazim,
Kupfersalz(e) und Metalaxyl,
Kupfersalz(e) und Metiram,
Kupfersalz(e) und Benalaxyl,
Kupfersalz(e) und Chlorothalonil,
30 Kupfersalz(e) und Oxadixyl,
Kupfersalz(e) und Zineb,
Kupfersalz(e) und Schwefel,
Kupfersalz(e) und Benzalkonium Chlorid und
Kupfersalz(e) und Streptomycin und Oxytetracyclin

35

*Handelsname/®/TM

In erfindungsgemäße Formulierungen, welche mindestens einen weiteren fungiziden Wirkstoff enthalten, beträgt das molare Verhältnis des weiteren fungiziden Wirkstoff
40 zum Kupfer 1:1 bis 1:1000, vorzugsweise 1:1 bis 1:100, insbesondere 1:3 bis 1:10

(Wirkstoff/Kupfer).

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Formulierung, welche allein Kupfer als fungiziden Wirkstoff enthält, kann beispielsweise dadurch erfolgen, dass man basische

5 Aminosäuren mit mindestens einem Kupfersalz versetzt. Dies kann in fester Phase, z.B. durch Vermischen der Komponenten oder in flüssiger Phase, z.B. durch Vermischen der Komponenten in einem Lösungsmittel nach dem Fachmann bekannten Prozeduren erfolgen. Geeignete Lösungsmittel sind die unter (b) erwähnten.

10 Bei der Herstellung in flüssiger Phase kann das Lösungsmittel nach erfolgter Herstellung entfernt werden oder als weitere Komponente (b) in der erfindungsgemäßen Formulierung verbleiben. Alternativ kann man eine feste erfindungsgemäße Zusammensetzung mit einem Lösungsmittel (b) auf bekannte Weise versetzen.

Die Herstellung einer erfindungsgemäßen Formulierung enthaltend als weitere Komponente eine basische Stickstoffverbindung c) sowie ggf. ein Lösungsmittel (b) basiert vorzugsweise darauf, dass das Kupfersalz mit einer basischen Stickstoffverbindung f) umgesetzt bzw. gemischt wird. Das so erhaltene Umsetzungsprodukt wird mit den basischen Aminosäuren umgesetzt bzw. gemischt. Eine weitere bevorzugte Variante be-20 steht darin, das Kupfersalz zunächst mit basischen Aminosäuren umzusetzen bzw. zu mischen und dann die basische Stickstoffverbindung zuzugeben. Die Umsetzung kann in einem Lösungsmittel nach dem Fachmann bekannten Prozeduren erfolgen. Geeignete Lösungsmittel sind die Lösungsmittel (b).

25 Des weiteren können bei der Herstellung auch Hilfsmittel (e) zugesetzt werden.

Falls erforderlich, kann das erhaltene Endprodukt vor weiterer Verarbeitung getrocknet werden.

30 Erfindungsgemäße Formulierungen, welche zusätzlich mindestens einen weiteren fungiziden Wirkstoff (d) enthalten, können dadurch hergestellt werden, dass Kupfer und basische Aminosäuren zusammen mit mindestens einem weiteren fungiziden Wirkstoff sowie mit für die Formulierung geeigneten Hilfsmitteln versetzt wird und auf bekannte Art und Weise formuliert wird.

35 Die Formulierung mit dem weiteren fungiziden Wirkstoff sowie mit den für die Formulierung geeigneten Hilfsmitteln kann in fester oder flüssiger Phase erfolgen.

40 Des weiteren kann eine Formulierung, welche allein Kupfer als fungiziden Wirkstoff enthält, mit basischen Aminosäuren und mindestens einem weiteren fungiziden Wirk-

stoff sowie mit für die Formulierung geeigneten Hilfsmitteln versetzt und auf bekannte Art und Weise formuliert werden.

Hierbei kann die Formulierung, welche allein Kupfer als fungiziden Wirkstoff enthält,

5 auch kommerziell erhältlich sein.

Beispiele für kommerziell erhältliche Formulierungen, welche Kupfer als fungiziden Wirkstoff enthalten, sind

- 10 Copper-Count-N*, Cupromin *(Kupferammoniumcarbonat)
Carbocob*, Carbocop*, Carboflow* (Kupfercarbonat)
Aciocide*, Cudrox*, Cuidrox*, Blue Shield*, Kocide*, Spin Out*, Hidrocop, Hidroflow*,
Hydrocop*, Champ* DP, Champ*, Formula2*, Championion*, Comac Parasol*, Cuproxi-
de*, Parkens*, Funguran-OH*, Hermoo Koperhydroxide*, Koicide*, KOP* Hydroxide,
Qeusturan*, Nu-Cop*,
Bordelesa*, FT-2*, Poltiglia Caffaro*, Bordocop*, Bordoflow*, Comac* (Bordeaux Brü-
he)
Flo-Bordo* (Bordeaux Brühe und Kupferhydroxid)
Chapco Cu-Nap*, Troysan*, Wittox C*, Wiltz-65* (Kupfernathenat)
- 20 Chem Copp*, Chemet AGcopp 75*, Cuprocop*, Cuprox*, Nordox Super 75, Oleo Nor-
dox*, Nordox* S-45, Nordox* 50, Nordox* AgroTech, Parkenox-50, Parkens, Cao-
cobre*, Copper Sandoz*, Cupra*, Nordox*, Ploxiram (Kupferoxid)
Coptox*, Aviocaffaro*, Cuporcaffaro*, Neoram*, Pasta Caffaro*, Polvere Caffaro*, Ra-
me Caffaro*, Criscobre*, COC*, KOP* OXY-85, CO-TOX*, Oxicop*, Oxycop*, Oxiflow,
- 25 Cuprariikh-35*, Cuprariikh-50*, Parkens*, Cuprozin*, Nicuran*, Combat*, BluDiamdond*,
TopGun*, Recop*, Kupoxil*, Acicio*, Agro-Bakir*, Agroram*, Blitox*, BlueCap*, Bluevit*,
Cobox*, Cobre Lainco*, Coprantol*, Cupramar*, Cupravit*, Copter*, Coupradin*, Cris-
cobre*, Crystal*, Cuprenox*, Cuprex*, Cuprossina*, Cuproflow*, Cuproxima*, Devicop-
per*, Dhanucop*, Dongoxychlorua*, Hektas Bakir*, Hilcopper*, Kapper*, Koruma Bakir*,
Micorsperse*, Midiltipi Virfix Bakir*, Perecopper*, Pol-Kupritox* (Kupferoxychlorid-
30 Oxycop Dry S*, Copro*, Coxysul*, CS-56*, COCS*, CSC*, Oxycop* (Kupferoxychlorid-
sulfat)
Mitrol PQ*, Oxichem*, PQ-8* (Kupfer-8-chinolat)
Bouille Bordelaise RSR*, Hektas Göztasi*, Sulfacop*, Sulfacob*, Parkens*, Triangle
- 35 Brand*, KT-19827*, Phyton-27*, (Kupfersulfat)
Ramenox P.B. (Kupfersulfat und Bordeaux Brühe)
Cuprofix*, Disperss*, Cuprofix* MZ Dispers* Basic Copper 53*, Cop-O-Zinc 25-25*,
Basicop*, Basiflow*, Tricop*, Copper Powder*, Flurame*, KOP 300*, (Kupfersulfat (ba-
sisch))

Sultricob*, Sultricop*, Sultriflow*, Tribaflow*, Cuproxat*, Flurane*, Idorame*, King*
(Kupfersulfat (tri-basisch))

*Handelsname/®/TM

5 Des weiteren kann eine agrochemische Formulierung enthaltend Kupfer als alleinigen fungiziden Wirkstoff mit basischen Aminosäuren und mit einer agrochemischen Formulierung eines weiteren fungiziden Wirkstoff, welche kein Kupfer oder basische Aminosäuren enthält, versetzt werden.

10 Eine agrochemische Formulierung bezeichnet alle Formulierungen fungizider Wirkstoffe, vorzugsweise Formulierungen der als bevorzugt erwähnten fungiziden Wirkstoffe.

15 Hierbei kann diese agrochemischen Formulierung eines weiteren fungiziden Wirkstoff, welche kein Kupfer oder basische Aminosäure enthält, auch eine kommerziell erhältliche Formulierung sein.

20 Des weiteren kann eine agrochemische Formulierung, welche auch kommerziell erhältlich sein kann, enthaltend Kupfer und mindestens einen weiteren fungiziden Wirkstoff mit basischen Aminosäuren versetzt werden.

25 Beispiele für kommerziell erhältliche Formulierungen, enthaltend Kupfer und mindestens einen weiteren fungiziden Wirkstoff, sind:

30 Idroxanil*, Copral*, Kuoxoate*, Glober*, Expert Team* (Kupfersalz(e) und Cymoxanil)
Bakreni Euparen* (Kupfersalz(e) und Dichlorflunaid)
Euparen* Ramato Mirco CM (Kupfersalz(e), Cymoxanil und Dichlorflunaid)
Tripuprozeb Forte S*, Cuprofix*, Junction*, ManKocide*, Mantox-Forte*, Cuprofix* 30
(Kupfersalz(e) und Mancozeb),
Zymoman*, Mantox*, Oxicob-mix* Kupfersalz(e) (Cymoxanil und Mancozeb),
Aviso Cup (Kupfersalz(e), Cymoxanil und Metiram),
Forum* RC (Kupfersalz(e) und Dimethomorph),
Kupfersalz(e) und Hydroxyquinoline Sulfate (Sellapro*),
Kasumin*-Bordeaux, New Kasuran* (Kupfersalz(e) und Kasugamycin),
35 Mantox-Forte*, Kuprosolor* (Kupfersalz(e), Macozeb und Schwefel)
Cuprofix* M, Herkul*, Cuprofix* M (Kupfersalz(e) und Maneb),
Cupro-Antracol**, Antracol* Kupfer, Antracol* Ramato Micro, Cupro-Antracol*, Cupro-taifen* (Kupfersalz(e) und Propineb),
Antracol* Triple (Kupfersalz(e), Triadimefon und Propineb),
40 Cupro-Phynebe* (Kupfersalz(e) und Zineb),

Cupror[®] F, Comac[®] 23-35, Macc[®] F23-35, SuperMacclesfield[®] F23-35, Folcoflow[®], Folcop[®], Nobac[®], Tepeta[®], Tepeta Combi[®] (Kupfersalz(e) und Folpet)
Saynko[®] (Kupfersalz(e) und Carbendazim)
CuMeta[®], Ridomil Gold[®] Copper, Aromil Plus[®], Cure-Plus[®], Vacomil plus[®], Viroxyl[®] (Kupfersalz(e) und Metalaxyd)
5 Kauritril[®] (Kupfersalz(e) und Metiram)
Galben[®] C, Galben[®], Tairel[®] C, Vilben-C[®] (Kupfersalz(e) und Benalaxyd)
Clorocaf Ramato[®], Gunner[®], Citrano[®], Optimist[®] (Kupfersalz(e) und Chlorothalonil)
Sandofan[®] C (Kupfersalz(e) und Oxadixyl)
10 Cuprosan[®], Vizincop[®], Zina[®] (Kupfersalz(e) und Zineb)
COCS[®] 15 Sulfur 25 Dust, Copper/Sulfur Flowable[®], TopCop[®] With Sulfur (Kupfersalz(e) und Schwefel)
Mossoff[®] (Kupfersalz(e) und Benzalkonium Chlorid)
Cuprimicin[®]-500 (Kupfersalz(e) und Streptomycin und Oxytetracyclin)

5 *Handelsname/®/TM

Bei sämtlichen oben genannten Verfahren können die resultierenden erfindungsgemäßen Formulierungen flüssig oder fest sein (z.B. EC, EW, SC, SL, DC, oder benetzbare Pulver oder wasserdispergierbare Granulate, die entweder in Wasser löslich (soluble) oder dispergierbar (wettable) sein können).

25 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen und Formulierungen eignen sich zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine erfindungsgemäße Zusammensetzung auf den jeweiligen Schadorganismus oder die vor dem jeweiligen Schadorganismus zu schützenden Materialen, Pflanzen, Boden und Saatgüter appliziert.

30 Hierbei kann die man entweder eine erfindungsgemäße Formulierung direkt verwenden oder eine erfindungsgemäße Zusammensetzung vor der Applikation auf den jeweiligen Schadorganismus oder die vor dem jeweiligen Schadorganismus zu schützenden Materialen, Pflanzen, Boden und Saatgüter mit einer handelsüblichen agrochemischen Formulierung vermischen. Alternativ kann man eine kupferhaltige Formulierung, welche neben Kupfer als fungiziden Wirkstoff gegebenenfalls noch mindestens einen weiteren fungiziden Wirkstoff enthalten kann, vor Applikation auf den Schadorganismus mit basischen Aminosäuren versetzen. Beispiele für kupferhaltige Formulierungen, welche neben Kupfer als fungiziden Wirkstoff gegebenenfalls einen weiteren fungiziden Wirkstoff enthalten kann, sind oben aufgeführten handelsüblichen kupferhaltigen Formulierungen.

Die Applikation der fungiziden Zusammensetzungen kann curativ, eradikativ oder pro-taktiv erfolgen.

5 Besondere Bedeutung haben die erfindungsgemäßen Formulierungen (oder Zusam-mensetzungen) für die Bekämpfung einer Vielzahl von phytopathogenen Pilzen an ver-schiedenen Kulturpflanzen wie Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Reis, Mais, Gras, Ba-nanen, Baumwolle, Soja, Kaffee, Zuckerrohr, Wein, Obst- und Zierpflanzen und Gemü-sepflanzen wie Gurken, Bohnen, Tomaten, Kartoffeln und Kürbisgewächsen, sowie an
10 den Samen dieser Pflanzen.

Unter phytopathogene Pilzen bekämpfbar durch die erfindungsgemäßen Formulierun-gen sind beispielsweise folgende Spezies zu verstehen:

Speziell eignen sie sich zur Bekämpfung folgender Pflanzenkrankheiten:

- *Alternaria*-Arten an Gemüse und Obst,
- *Bipolaris*- und *Drechslera*-Arten an Getreide, Reis und Rasen,
- *Botrytis cinerea* (Grauschimmel) an Erdbeeren, Gemüse, Zierpflanzen und Reben,
- 20 • *Fusarium*- und *Verticillium*-Arten an verschiedenen Pflanzen,
- *Hemillera vastatrix* an Kaffee
- *Mycosphaerella*-Arten an Getreide, Bananen und Erdnüssen,
- *Phytophthora infestans* an Kartoffeln und Tomaten,
- *Plasmopara viticola* an Reben,
- 25 • *Pseudoperonospora*-Arten an Hopfen und Gurken,
- *Septoria tritici* und *Stagonospora nodorum* an Weizen,
- *Ustilago*-Arten an Getreide und Zuckerrohr, sowie
- *Venturia*-Arten (Schorf) an Äpfeln und Birnen.

30 Die Erfindung wird durch die nun folgenden Beispiele erläutert, ist aber nicht auf diese beschränkt.

Beispiele

35

Beispiel 1 – Herstellung der Formulierung "Lysin"

In einem gerührten 500 ml Glaskolben werden 98,25 g einer wässrigen 20% Gew.-%igen Kupfersulfatlösung (Kupfersalz: Kupfersulfatpentahydrat) eingewogen. Dann

werden 139,2 g Wasser zugegeben. Danach werden 12,5 g Monolysin (fest) binnen 15 Minuten eingerührt und 1 h weitergerührt. Man erhält eine dunkelblaue Lösung mit einem Kupfer(ionen)-Anteil von 2 Gew.%. Das Lysin zu Kupfer-Gewichtsverhältnis beträgt 2,5.

5

Beispiel 2 – Herstellung der Formulierung "Lysin mit Ammoniak"

In einem gerührten 500 ml Glaskolben werden 98,25 g einer wässrigen 20% Gew.-%igen Kupfersulfatlösung (Kupfersalz: Kupfersulfatpentahydrat) eingewogen. Dann werden 107 g Wasser zugegeben. Danach werden 12,5 g Monolysin (fest) binnen 15 Minuten eingerührt. Zu dieser Lösung werden unter Rühren 32,2 g 25 %iger Ammoniak zugegeben und 1 h weitergerührt. Man erhält eine schwarzblaue Lösung mit einem Kupfer(ionen)-Anteil von 2 Gew.%. Das Lysin zu Kupfer-Gewichtsverhältnis beträgt 2,5.

Anwendungsbeispiel - Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Formulierungen gegen Rebenseriospora verursacht durch *Plasmopara viticola*

Blätter von Töpfreben der Sorte "Müller-Thurgau" wurden mit wässriger Suspension in der unten angegebenen Wirkstoffkonzentration bis zur Tropfnässe besprüht. Die Suspension oder Emulsion wurde aus einer Stammlösung angesetzt mit 1 % Formulierung in Wasser. Um die Dauerwirkung der Substanzen beurteilen zu können, wurden die Pflanzen nach dem Antrocknen des Spritzbelages für 7 Tage im Gewächshaus aufgestellt. Erst dann wurden die Blätter mit einer wässrigen Zoosporenaufschwemmung von *Plasmopara viticola* inkuliert. Danach wurden die Reben zunächst für 48 Stunden in einer wasserdampfgesättigten Kammer bei 24° C und anschließend für 5 Tage im Gewächshaus bei Temperaturen zwischen 20 und 30°C aufgestellt. Nach dieser Zeit wurden die Pflanzen zur Beschleunigung des Sporangenträgerausbruchs abermals für 16 Stunden in eine feuchte Kammer gestellt. Dann wurde das Ausmaß der Befallsentwicklung auf den Blattunterseiten visuell ermittelt.

Tabelle 1

Formulierung	Wirkungsgrad
Lysin/NH ₃ (2% Kupfer)	84%
Lysin (2% Kupfer)	95%
Funguran® (Kupferfungizid, 45% Kupfer)	82%
Kontrolle	0

16

Die in Tabelle 1 aufgeführten Ergebnisse zeigen, dass die erfindungsgemäßen Formulierungen, welche nur 2% Kupfer enthielten, eine bessere Wirkung zeigten, als die in 45%-ige kommerziell erhältliche eingesetzte Kontrolllösung Funguran®.

1. Verwendung von basischen Aminosäuren in fungiziden Formulierungen enthaltend a) mindestens ein Kupfersalz.

5 2. Verwendung gemäß Anspruch 1; dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens ein Kupfersalz mit basischen Aminosäuren versetzt.

3. Verwendung gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis von Kupfer zu basischen Aminosäuren 1:20 bis 20:1 beträgt.

10 4. Verwendung gemäß den Ansprüchen 2 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass neben Kupfer und basische Aminosäuren als weitere Komponenten

b) ein Lösungsmittel; oder

c) eine basische Stickstoffverbindung; oder

d) mindestens einen weiteren fungiziden Wirkstoff; oder

e) für die Formulierung geeigneten Hilfsmittel; oder

20 f) eine Kombination aus mindestes zwei der unter b) bis e) genannten Komponenten

verwendet werden.

25

5. Verwendung gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man als basische Aminosäure Lysin einsetzt.

30 6. Fungizide Zusammensetzung enthaltend

a) basische Aminosäuren, mindestens ein Kupfersalz und mindestens einen weiteren fungiziden Wirkstoff; und

35 b) ein Lösungsmittel; oder

c) eine basische Stickstoffverbindung; oder

d) für die Formulierung geeigneten Hilfsmittel; oder

40

v) eine Kombination aus mindestens zwei der unter ii) bis iv) genannten Komponenten

7. Fungizide Zusammensetzung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass
5 man als basische Aminosäure Lysin einsetzt.

8. Verfahren zur Herstellung einer fungiziden Formulierung nach Anspruch 6 oder
7, dadurch gekennzeichnet, dass man entweder

10 a) Kupfer und basische Aminosäuren zusammen mit mindestens einem weiteren fungiziden Wirkstoff sowie mit für die Formulierung geeigneten Hilfsmitteln versetzt und auf bekannte Art und Weise formuliert; oder

b) eine agrochemische Formulierung enthaltend Kupfer als alleinigen fungiziden Wirkstoff mit basischen Aminosäuren und mindestens einem weiteren fungiziden Wirkstoff sowie mit für die Formulierung geeigneten Hilfsmitteln versetzt und auf bekannte Art und Weise formuliert; oder

c) eine agrochemische Formulierung enthaltend Kupfer als alleinigen fungiziden Wirkstoff mit basischen Aminosäuren und mit einer agrochemischen Formulierung eines weiteren fungiziden Wirkstoff, welche kein Kupfer oder Lysin enthält, versetzt; oder

d) eine kupferhaltige agrochemische Formulierung, welche neben Kupfer mindestens einen weiteren fungiziden Wirkstoff enthält, mit basischen Aminosäuren versetzt.

9. Verfahren zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß eine fungizide Formulierung enthaltend basische Aminosäuren und mindestens ein Kupfersalz oder eine fungizide Formulierung nach Anspruch 6 oder 7 oder auf den jeweiligen Schädling oder die vor dem jeweiligen Schädling zu schützenden Materialen, Pflanzen, Boden und Saatgüter appliziert.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung beschreibt die Verwendung von basischen Aminosäuren in kupferhaltigen fungiziden Formulierungen, die Herstellung von kupferhaltigen Formulierungen mit basischen Aminosäuren, kupferhaltige Formulierungen mit basischen Aminosäuren und mindestens einen weiteren agrochemischen Wirkstoff sowie Verfahren zur Bekämpfung phytopathogener Pilze basierend auf den vorstehend genannten Formulierungen.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.